

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## **Removal of sulfur compounds in claus type residual gases with sulfur recovery**

**Patent number:** FR2702674

**Publication date:** 1994-09-23

**Inventor:** ANDRE PHILIPPE; JEAN NOUGAYREDE; GEORGES KVASNIKOFF

**Applicant:** ELF AQUITAINE (FR)

#### **Classification:**

- international: B01D53/36; C01B17/04

- european: B01D53/86B B01

C01B17/04B14S

Application number: FR1003000300E

Application number: FR19930002995 19930316

**Priority number(s):** FR19930002995 19930316

**Also published as:**



WO9421359 (A1)



EP0640005 (A1)



US5607657 (A1)

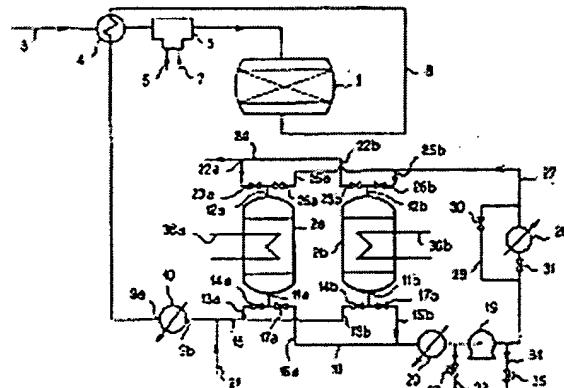


EP0640005 (B1)  
RU2116123 (C1)

Abstract not available for FR2702674

**Abstract of correspondent: US5607657**

PCT No. PCT/FR94/00284 Sec. 371 Date Feb. 14, 1995 Sec. 102(e) Date Feb. 14, 1995 PCT Filed Mar. 16, 1994 PCT Pub. No. WO94/21359 PCT Pub. Date Sep. 29, 1994 A process is disclosed for the removal of sulphur compounds from a residual gas so as to obtain a purified gas stream substantially free of sulphur compounds, which process comprises subjecting the residual gas to a combined hydrogenation and hydrolysis, cooling the gas to a temperature whereby water vapor in the gas is not condensed, mixing the gaseous effluent with a gas containing free oxygen, contacting the cooled gaseous effluent and the gas containing free oxygen with a catalyst for selective oxidation of H<sub>2</sub>S to sulphur, and depositing substantially all of the sulphur formed on the catalyst.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

94-304871/38	A21 E11 F06 G03 H04 J04 (A81)	ERAP 93.03.16	E(11-Q2, 31-F1C) H(4-A1, 4-F2A) J(4-E4) N(1-D2, 2- A1, 2-C1, 2-D1, 2-E3, 3-C1, 3-C2, 3-D1, 3-D2, 3-E, 4-A, 6-B1)
ELF AQUITAINE PRODN	*FR 2702674-A1		
93.03.16 93FR-002995 (24.09.23) B01D 53/36, C01B 17/04			
A process for the elimination of S cpds. in the waste gases from a Claus sulphur plant - by conversion of the cpds. to hydrogen sulphide followed by selective oxidn. and recovery of the S			
C94-138958			
Addnl. Data: PHILIPPE A. NOUGAYREDE J, KVASNIKOFF G			
A process for the elimination of S cpds. contained in waste factory gases from a Claus type sulphur plant is claimed. The gases are submitted to a combined hydrogenation/hydrolysis treatment to convert S cpds. to H <sub>2</sub> S; the gaseous effluent contg. H <sub>2</sub> S is then mixed with a gas contg. free O <sub>2</sub> at an appropriate temp. so as to give a molar proportion O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> S of 0.5-3.0 (more pref 0.5-1.5) and then contacted with an oxidn. catalyst to convert H <sub>2</sub> S to S. The effluent is cooled to a temp. between the dew pt. of the water in the effluent (O) and 180°C before contact with the selective catalyst where quantitative oxidn. of H <sub>2</sub> S to S is achieved S being deposited on the catalyst.			
<u>USE</u> The process is applicable to factory gases from Claus type			
sulphur plants or from purification units e.g. Sulfreene units.			
<u>ADVANTAGE</u> In a former process the effluent from the hydrogenation/hydrolysis step was cooled to condense out most of the water resulting in a significant amt. of water polluted with H <sub>2</sub> S and requiring further treatment. Furthermore, a Claus-type reaction was included, with the possibility of unconverted O <sub>2</sub> causing de-activation of the catalyst. The present invention obviates these disadvantages.			
<u>PREFERRED APPARATUS</u> The apparatus is illustrated in figure (1) A hydrogenation/hydrolysis reactor (1) is linked to two catalytic oxidn. reactors 2a and 2b. The waste gas (for treatment)(93) passes through the heat exchanger (4) then through the burners (5) where it is mixed with the combustion prods. from (5) i.e. H <sub>2</sub> and CO. The hot gas mixt. (at 200-400°C) passes into the reactor (1) which contains a catalyst promoting the			
FR 2702674-A+			

© 1994 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
14 Great Queen Street, London WC2B 5DF  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 401 McLean, VA22101, USA  
*Unauthorised copying of this abstract not permitted*

hydrogenation of  $\text{SO}_2$  and S to  $\text{H}_2\text{S}$  and also hydrolysis of cpds.  $\text{COS}$  and  $\text{CS}_2$ ; all S-contg. cpds. are converted to  $\text{H}_2\text{S}$ . The effluent gases from (1) pass through heat exchangers (4) and (10), being cooled to about 80-100°C then enter via (15) the reactor 2a (operating in oxidn. mode).

In (2a) the  $\text{H}_2\text{S}$  is oxidised selectively to S, in the presence of O<sub>2</sub>-contg. gas (introduced at 21) by the reaction  $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$  the S being deposited on the catalyst and a purified gas withdrawn at (24). A current of non-oxidising purging gas is conveyed by a blower (10) to a re-heater (28) in which the gas is heated to the appropriate temps. for re-generation. The gas is then introduced into 2b to vapourise the deposited S on the catalyst and on leaving the reactor enters the condenser (20) in which most of the S separates by condensation.

After elimination of the S from the catalyst the gas is re-circulated, without passing through the re-heater, to cool the catalyst to 60-180°C and the reactor 2b is then used in the oxidn. mode.

The contact time of the gaseous mixt. with the oxidn. catalyst is 0.5-20 secs. (more pref. 1-15 secs) in normal conditions of temp. and pressure.

The effluent contg.  $\text{H}_2\text{S}$  from the hydrogenation/hydrolysis treatment is cooled to 80-100°C before contact with the oxidn. catalyst with the O<sub>2</sub>-contg. gas. The catalysed reaction is carried out at 80-140°C more pref. 90-120°C.

Re-generation of the catalyst is carried out at 200-500°C (more pref. 250-450°C) with a non-oxidising gas followed by cooling to a temp. between dew pt. (O) and 180°C with an inert gas to commence a new oxidn. cycle.

In the gas re-generation circuit a fraction of the gaseous effluent contg.  $\text{H}_2\text{S}$  from reactor (1) is introduced and an equal vol of the regenerator gas is evacuated; the latter is injected into the gas to be treated.

The catalyst comprises an active phase consisting of several oxides and/or salts of the transition metals Ni, Co, Fe, Cr, Ag, Mn, Mo, Cr, W and V deposited as bauxite,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  zeolite,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  or activated charcoal. It has a porous vol. of 150-600 cm<sup>3</sup> per 1 of catalyst.

#### EXAMPLE

A waste factory gas (from a Claus unit) had the following compn. (% molar)  $\text{H}_2\text{S}$  0.79,  $\text{SO}_2$  0.40, S (vapour) 0.07,  $\text{CO}_2$  30.90, N<sub>2</sub> 54.20, H<sub>2</sub> 2.20, CO 0.7,  $\text{COS}$  0.03,  $\text{CS}_2$  0.03. This was treated as in the process described.

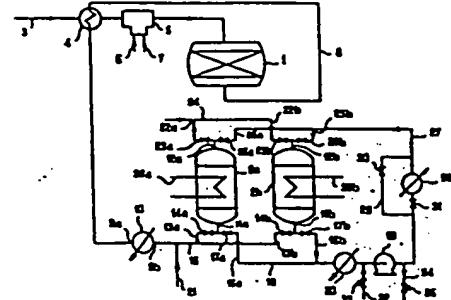
In reactor (1) conversion of  $\text{SO}_2$ , S,  $\text{COS}$  and  $\text{CS}_2$  into  $\text{H}_2\text{S}$  was practically total. The gaseous effluent was cooled to 90°C, and 44 K moles/hr of air was added before introduction to the reactor 2a (in oxidn. phase).

FR 2702674-A+1

© 1994 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
14 Great Queen Street, London WC2B 5DF  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 401 McLean, VA22101, USA  
*Unauthorised copying of this abstract not permitted*

94-304871/38

The catalyst was Ni on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contg. 4% of Ni and the contact time was 10 secs.  
The conversion rate of H<sub>2</sub>S to S was 98% and a gaseous current was evacuated at 110°C contg. 250 vpm of H<sub>2</sub>S; this was incinerated before release to the atmos.  
The re-generator gas was N<sub>2</sub>, at a temp of 300-350°C and 1200 Nm<sup>3</sup>/h. For cooling of the catalyst the temp. was lowered to 125°C.  
The reactors 2a and 2b operated alternately for 30 hrs in reaction phase and 30 hrs in re-generation/cooling phase.  
The treated gases yielded 99.9% of S over a period of several months.



(23pp2003DwgNo.1/1)

FR 2702674-A/2

© 1994 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
14 Great Queen Street, London WC2B 5DF  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 401 McLean, VA22101, USA  
*Unauthorised copying of this abstract not permitted*

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 702 674

(21) N° d'enregistrement national :

93 02995

(51) Int Cl<sup>5</sup> : B 01 D 53/36 , C 01 B 17/04

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.03.93.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : Société Anonyme *ELF AQUITAIN PRODUCTION — FR.*

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 23.09.94 Bulletin 94/38.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

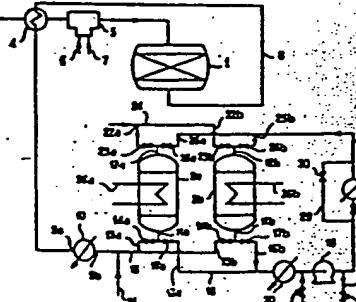
(72) Inventeur(s) : Phäïppé André, Nougayrede Jean et Kvasnikoff Georges.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Boillot Marc.

(54) Procédé d'élimination des composés soufrés contenus dans un gaz résiduaire du type gaz résiduaire d'usine à soufre Claus, avec récupération desdits composés sous la forme de soufre.

(57) Le gaz résiduaire est soumis à un traitement comportant une phase d'hydrogénéation et d'hydrolyse (1) pour amener les composés soufrés sous l'unique forme d'H<sub>2</sub>S, un refroidissement (4, 10) à une température dans l'intervalle 0 à 180°C, 0 étant le point de rosée de l'eau de l'effluent gazeux issu de la phase d'hydrogénéation et d'hydrolyse, et une oxydation catalytique sélective (2a) de l'H<sub>2</sub>S en soufre à des températures dans l'intervalle 0 à 180°C conduisant à un dépôt du soufre formé sur le catalyseur et régénération périodique du catalyseur chargé de soufre (2b), puis refroidissement du catalyseur régénéré dans l'intervalle 0 à 180°C pour une réutilisation dans la phase d'oxydation catalytique. —



FR 2 702 674 - A1



L'invention concerne un procédé d'élimination des composés soufrés contenus dans un gaz résiduaire du type gaz résiduaire d'usine à soufre CLAUS, avec récupération desdits composés sous la forme de soufre.

5 Les gaz résiduaires provenant d'une usine à soufre dans laquelle du soufre est produit par le procédé d'oxydation ménagée de gaz acide renfermant de l' $H_2S$ , connu sous le nom de procédé CLAUS, contiennent de l'ordre de 0,2 à 2 % en volume de composés soufrés dont une forte proportion consiste en  $H_2S$ , le reste étant constitué de  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CS_2$  et de soufre vapeur ou/et vésiculaire.

De tels gaz résiduaires sont couramment traités pour en abaisser au maximum la teneur globale en composés soufrés dans le but de permettre leur rejet à l'atmosphère, après 15 les avoir incinérés, en respectant les normes imposées par la législation en matière de pollution atmosphérique et simultanément de récupérer ces composés soufrés sous une forme contribuant à augmenter le rendement en produits valorisables produits à partir du gaz acide traité dans 20 l'usine à soufre.

On connaît divers procédés pour effectuer le traitement d'un gaz résiduaire d'usine à soufre CLAUS et notamment des procédés comportant un traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse du gaz résiduaire en vue 25 d'amener les composés soufrés qu'il renferme sous l'unique forme d' $H_2S$ , puis un refroidissement de l'effluent résultant dudit traitement combiné à une température appropriée pour condenser la plus grande partie de la vapeur d'eau contenue dans cet effluent et enfin un traitement de l'effluent gazeux appauvri en vapeur d'eau pour en éliminer l' $H_2S$ , cette élimination de l' $H_2S$  pouvant être réalisée soit par absorption de l' $H_2S$  au moyen d'un solvant sélectif régénérable ou encore par oxydation catalytique ménagée de l' $H_2S$ .

35 Parmi les procédés du type précité, comportant une élimination de l' $H_2S$  par oxydation catalytique en soufre, figure un procédé dans lequel, après le traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse du gaz résiduaire CLAUS et

refroidissement de l'effluent gazeux résultant pour en condenser la plus grande partie de l'eau, on fait passer l'effluent appauvri en vapeur d'eau avec une quantité contrôlée d'un gaz renfermant de l'oxygène libre, à une température appropriée, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l' $H_2S$  pour former un courant gazeux contenant  $H_2S$  et  $SO_2$  dans un rapport molaire  $H_2S:SO_2$  sensiblement égal à 2:1 ainsi que du soufre élémentaire en phase vapeur, puis on amène ledit courant gazeux, après refroidissement en-dessous de 160°C et éventuellement séparation du soufre qu'il contient, au contact d'un catalyseur CLAUS opérant à une température suffisamment basse pour que le soufre se formant par réaction d' $H_2S$  sur  $SO_2$  soit retenu sur le catalyseur avec production d'un effluent gazeux résiduaire à teneur très réduite en composés soufrés que l'on soumet à une incinération avant rejet à l'atmosphère, et l'on balaie périodiquement le catalyseur CLAUS chargé de soufre à l'aide d'un gaz non oxydant ayant une température comprise entre 200°C et 500°C pour vaporiser le soufre retenu par ce catalyseur et assurer ainsi la régénération de ce dernier, puis on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à la température requise pour une nouvelle mise en contact avec le gaz renfermant  $H_2S$  et  $SO_2$ , c'est-à-dire avec le courant gazeux issu de l'oxydation.

Dans un tel procédé, le refroidissement de l'effluent gazeux, résultant du traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse appliqué au gaz résiduaire, est conduit de manière à amener la teneur en vapeur d'eau de l'effluent gazeux refroidi à une valeur inférieure à environ 10 % en volume, ce qui entraîne la production d'une quantité importante d'eau résiduaire polluée par l' $H_2S$  qu'il est nécessaire de traiter pour en éliminer l' $H_2S$ . En outre, aussi efficace que puisse être le contrôle de la quantité du gaz renfermant de l'oxygène libre que l'on utilise dans l'étape d'oxydation catalytique de l' $H_2S$  en stoechiométrie CLAUS, la possibilité subsiste que de l'oxygène non converti soit entraîné dans le courant gazeux renfermant  $H_2S$  et  $SO_2$  issu de l'oxydation catalytique, que l'on amène au contact

du catalyseur CLAUS, avec comme conséquence un risque de désactivation dudit catalyseur CLAUS. Enfin, l'étape ultime d'élimination des composés soufrés étant la réaction de CLAUS, la qualité de l'épuration réalisée est donc tributaire de la qualité de la régulation du débit d'air injecté sur le réacteur d'oxydation.

L'invention a pour objet un procédé d'élimination des composés soufrés contenus dans un gaz résiduaire du type gaz résiduaire d'usine à soufre CLAUS avec récupération desdits composés sous la forme de soufre, qui ne comporte ni l'étape de condensation d'eau, ni l'étape de réaction CLAUS entre  $H_2S$  et  $SO_2$  du procédé précité et permet donc d'éliminer les inconvénients mentionnés plus haut.

Le procédé selon l'invention est du type dans lequel on soumet le gaz résiduaire à un traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse pour amener les composés soufrés qu'il renferme sous l'unique forme d' $H_2S$  et l'on fait passer l'effluent gazeux résultant renfermant  $H_2S$ , à la température appropriée, avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire  $O_2:H_2S$  allant de 0,5 à 3 et de préférence de 0,5 à 1,5, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l' $H_2S$  en soufre, et il se caractérise en ce que l'on refroidit l'effluent gazeux, issu du traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse, à une température comprise entre le point de rosée  $\theta$  de l'eau dudit effluent gazeux et 180°C et l'on réalise la mise en contact de l'effluent gazeux refroidi et du gaz renfermant de l'oxygène libre avec un catalyseur promoteur de l'oxydation sélective de l' $H_2S$  en soufre en opérant à des températures qui sont maintenues pendant toute la durée de ladite mise en contact, à des valeurs prises entre  $\theta$  et 180°C pour oxyder substantiellement quantitativement en soufre l' $H_2S$  présent dans ledit effluent gazeux et déposer la quasi totalité du soufre formé sur le catalyseur et obtenir un courant gazeux épuré pratiquement exempt d' $H_2S$ .

En mettant en œuvre la réaction d'oxydation catalytique de l' $H_2S$  en soufre dans l'intervalle de

température selon l'invention, l' $H_2S$  est oxydé sélectivement en soufre sans formation de  $SO_2$  même en présence d'un excès d'oxygène.

En d'autres termes, dans le procédé selon 5 l'invention, on peut travailler avec un large excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie de la réaction  $H_2S + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + S$ , tout en conservant une conversion quasi quantitative de l' $H_2S$  et une excellente sélectivité en soufre, ce qui permet d'obtenir un rendement en soufre 10 pratiquement indépendant de la qualité de la régulation du débit d'oxygène sur le catalyseur d'oxydation.

Au cours de l'étape combinée d'hydrogénéation et d'hydrolyse, qui est habituellement effectuée en présence d'un catalyseur, les composés soufrés tels que  $SO_2$ ,  $CS_2$ ,  $COS$  15 ainsi que le soufre vapeur et/ou vésiculaire contenus dans le gaz résiduaire sont transformés en  $H_2S$  soit sous l'action de l'hydrogène, cas de  $SO_2$  et du soufre vapeur ou/et vésiculaire, ou par hydrolyse, cas de  $COS$  et  $CS_2$ , sous 20 l'action de la vapeur d'eau présente dans ledit gaz résiduaire. Le traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse est réalisé à des températures pouvant aller de 140°C à 550°C environ et de préférence se situant entre 200°C et 400°C environ. L'hydrogène nécessaire à la réaction d'hydrogénéation peut être déjà contenu dans le gaz 25 résiduaire ou être formé in situ dans la zone d'hydrogénéation et d'hydrolyse, par exemple par réaction de CO sur  $H_2O$  lorsque le gaz résiduaire renferme ces deux réactifs, ou encore être ajouté au gaz résiduaire à partir 30 d'une source extérieure d'hydrogène. Une manière commode de fournir  $H_2$  et CO au gaz résiduaire consiste à ajouter audit gaz résiduaire les gaz de combustion produits par un brûleur de gaz combustible fonctionnant en sous stoechiométrie. La 35 quantité d'hydrogène à utiliser doit être suffisante pour obtenir une transformation pratiquement complète en  $H_2S$  des composés ou produits soufrés hydrogénables, tels que  $SO_2$ , soufre vapeur et/ou vésiculaire, contenus dans le gaz résiduaire soumis au traitement d'hydrogénéation et d'hydrolyse. En pratique, la quantité d'hydrogène employée

peut aller de 1 à 6 fois la quantité stoechiométrique requise pour transformer en  $H_2S$  les produits soufrés hydrogénables présents dans le gaz résiduaire.

Si le gaz résiduaire ne renferme pas suffisamment de  
5 vapeur d'eau pour l'hydrolyse des composés organiques du soufre COS et CS<sub>2</sub>, on peut lui ajouter la quantité requise de vapeur d'eau avant d'effectuer le traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse.

Des catalyseurs utilisables pour le traitement  
10 d'hydrogénéation et d'hydrolyse sont ceux qui contiennent des composés de métaux des groupes Va, VIA et VIII de la Classification Périodique des Éléments, par exemple des composés de métaux tels que cobalt, molybdène, chrome, vanadium, thorium, nickel, tungstène, uranium, lesdits  
15 composés étant déposés ou non sur un support du type silice, alumine, silice/alumine. Sont particulièrement efficaces pour le traitement d'hydrogénéation et d'hydrolyse les catalyseurs d'hydrodésulfuration à base d'oxydes de cobalt et de molybdène déposés sur alumine. Pour ce traitement  
20 d'hydrogénéation et d'hydrolyse, les temps de contact entre le milieu réactionnel gazeux et le catalyseur peuvent varier assez largement. Ils se situent avantageusement entre 0,5 et 8 secondes et plus particulièrement entre 1 et 5 secondes, ces valeurs étant données dans les conditions normales de  
25 pression et de température.

L'effluent gazeux résultant du traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse du gaz résiduaire, est soumis à un refroidissement, réalisé en faisant appel à toute technique connue et par exemple à un échange indirect de  
30 calories avec un fluide plus froid, pour amener sa température dans l'intervalle 0° à 180°C, 0 étant, comme indiqué précédemment, le point de rosée de l'eau dudit effluent gazeux

L'effluent gazeux refroidi jusqu'à la température  
35 située dans l'intervalle 0 à 180°C est ensuite additionné de la quantité requise du gaz renfermant de l'oxygène libre, cette addition pouvant être réalisée soit au cours de la mise en contact dudit effluent gazeux refroidi avec le

catalyseur d'oxydation de l' $H_2S$  en soufre ou, de préférence, avant ladite mise en contact afin d'obtenir un milieu réactionnel très homogène lors du contact avec ledit catalyseur.

5 Le gaz renfermant de l'oxygène libre utilisé pour l'oxydation, en soufre, de l' $H_2S$  contenu dans le gaz à traiter est généralement de l'air, bien qu'il soit possible d'employer de l'oxygène pur, de l'air enrichi en oxygène, ou encore des mélanges, en proportions variées, d'oxygène et 10 d'un gaz inerte autre que l'azote.

Comme indiqué précédemment, le gaz renfermant de l'oxygène libre est utilisé en quantité propre à fournir un rapport molaire  $O_2:H_2S$  allant de 0,5 à 3 et plus particulièrement de 0,5 à 1,5 dans le milieu réactionnel 15 arrivant au contact du catalyseur d'oxydation de l' $H_2S$  en soufre.

Les temps de contact du milieu réactionnel gazeux avec le catalyseur d'oxydation peuvent aller de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de 1 seconde à 15 secondes, 20 ces valeurs étant données dans les conditions normales de pression et de température.

Le catalyseur d'oxydation peut être choisi parmi les divers catalyseurs susceptibles de promouvoir l'oxydation sélective de l' $H_2S$  en soufre par l'oxygène, c'est-à-dire de 25 promouvoir la réaction  $H_2S + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow S + H_2O$ , à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé, lequel soufre se dépose alors sur le catalyseur.

En particulier, le catalyseur d'oxydation peut être constitué d'une phase active, consistant en un ou plusieurs 30 oxydes et/ou sels, d'un ou plusieurs métaux de transition tels que nickel, cobalt, fer, cuivre, argent, manganèse, molybdène, chrome, tungstène et vanadium, déposée sur un support en un matériau réfractaire tel que, par exemple, bauxite, alumine activée et/ou stabilisée, oxyde de titane, 35 oxyde de zirconium, zéolithes, mélanges silice/alumine, mélanges silice/oxyde de titane, silice, ou bien sur un support en charbon actif.

La catalyseur d'oxydation présente un volume poreux permettant une charge en soufre importante. Avantageusement, le volume poreux du catalyseur, déterminé par la méthode de pénétration au mercure, représente 150 cm<sup>3</sup> à 600 cm<sup>3</sup> par 5 litre de catalyseur.

La phase active, comptée en poids de métal, représente le plus souvent 0,1 à 15 % et de préférence 0,2 à 7 % du poids du catalyseur d'oxydation.

Pour conserver la sélectivité du catalyseur 10 d'oxydation pour l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre, il est nécessaire de maintenir ledit catalyseur à une température inférieure à 180°C tout au long de l'étape d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S. Si la concentration en H<sub>2</sub>S ou/et la température, comprise entre 0 et 180°C, de l'effluent gazeux renfermant 15 H<sub>2</sub>S amené au contact du catalyseur d'oxydation, sont telles que, du fait de la forte exothermicité de la réaction H<sub>2</sub>S + 1/2 O<sub>2</sub> → S + H<sub>2</sub>O, la température du milieu réactionnel, à l'issue de l'oxydation, est susceptible de dépasser 180°C, on évacue les calories dégagées par ladite réaction en 20 soumettant le catalyseur à un refroidissement, par toute méthode connue. On peut, par exemple, réaliser ce refroidissement à l'aide d'un fluide froid circulant en échange indirect de chaleur avec ledit catalyseur au sein de ce dernier. On peut encore opérer en plaçant le catalyseur 25 dans un réacteur tubulaire constitué de tubes disposés dans une calandre avec, par exemple, le catalyseur présent dans les tubes et un fluide froid circulant entre les tubes côté calandre. On peut également effectuer l'oxydation catalytique dans un réacteur à plusieurs étages de 30 catalyseur avec refroidissement du milieu réactionnel entre les étages successifs par échange indirect de chaleur avec un fluide froid, l'échange de chaleur ayant lieu à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur d'oxydation.

Avantageusement, l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre, au 35 contact du catalyseur d'oxydation, est mise en œuvre à des températures allant de 80°C à 140°C et plus spécialement de 90°C à 120°C.

Le gaz issu de la mise en contact de l'effluent gazeux renfermant  $H_2S$  et du gaz renfermant de l'oxygène libre avec le catalyseur d'oxydation, peut être soumis, si besoin est, à une incinération thermique ou catalytique, 5 pour transformer en  $SO_2$  les traces d' $H_2S$  qu'il peut encore contenir, avant d'être rejeté à l'atmosphère.

Au cours de l'oxydation de l' $H_2S$  en soufre, le catalyseur d'oxydation se charge progressivement en soufre. Périodiquement, on procède à la régénération du catalyseur 10 chargé de soufre par balayage dudit catalyseur à l'aide d'un gaz non oxydant en opérant à des températures comprises entre 200°C et 500°C et de préférence entre 250°C et 450°C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, puis on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à une température 15 comprise entre 6 et 180°C pour une nouvelle mise en œuvre de la réaction d'oxydation, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz inerte ayant une température appropriée inférieure à 180°C. Le gaz de refroidissement peut être éventuellement chargé de vapeur d'eau au moins pendant la 20 phase finale du refroidissement du catalyseur.

Le gaz de balayage, utilisé pour la régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre, peut être tel que méthane, azote,  $CO_2$  ou mélanges de tels gaz ou encore consister en une fraction du courant gazeux issu de l'étape 25 d'oxydation et dirigé vers l'incinération ou en une fraction du gaz résiduaire à traiter. Le gaz de balayage utilisé pour la régénération précitée peut éventuellement contenir une certaine proportion d'un composé réducteur gazeux tel que, par exemple,  $H_2$ ,  $CO$  ou  $H_2S$ , au moins au cours de la phase 30 finale de la régénération, c'est-à-dire après la vaporisation de la plus grande partie du soufre déposé sur le catalyseur d'oxydation, ceci pour réduire des sulfates qui auraient pu se former avec certains catalyseurs pendant la phase d'épuration. Un tel gaz de balayage peut consister notamment en une fraction du gaz acide traité dans l'usine à soufre dont est issu le gaz résiduaire ou bien encore en une fraction de l'effluent gazeux renfermant de l' $H_2S$  issu du traitement combiné d'hydrogénération et d'hydrolyse.

La mise en œuvre de la réaction d'oxydation catalytique selon l'invention peut être réalisée dans une zone unique d'oxydation catalytique, qui opère alternativement en phase d'oxydation et en phase de régénération/refroidissement. Une telle mise en œuvre est retenue lorsque le gaz à traiter renferme peu d' $H_2S$  et que, de ce fait, la régénération du catalyseur est peu fréquente. Avantageusement, la mise en œuvre de la réaction catalytique, selon l'invention, est réalisée dans une pluralité de zones d'oxydation catalytique, qui opèrent de telle sorte que l'une au moins desdites zones opère en phase de régénération/refroidissement, tandis que les autres zones sont en phase d'oxydation catalytique. On peut encore opérer en ayant une ou plusieurs zones en phase de réaction d'oxydation catalytique, au moins une zone en phase de régénération et au moins une zone en phase de refroidissement.

Le gaz utilisé pour la régénération du catalyseur d'oxydation circule de préférence en circuit fermé à partir d'une zone de chauffage, en passant successivement par la zone catalytique en cours de régénération et une zone de refroidissement, dans laquelle la majeure partie du soufre présent dans ledit gaz est séparée par condensation, pour revenir à la zone de chauffage. Bien entendu, le gaz de régénération peut également circuler en circuit ouvert.

Le gaz utilisé pour le refroidissement du catalyseur d'oxydation régénéré est du même type que celui employé pour la régénération du catalyseur chargé de soufre. Les circuits de gaz de régénération et de gaz de refroidissement peuvent être indépendants l'un de l'autre. Toutefois, selon un mode de réalisation, le circuit de gaz de régénération, défini plus haut, peut également comporter une dérivation reliant la sortie de sa zone de refroidissement à l'entrée de la zone en cours de régénération en bipassant sa zone de chauffage, ce qui permet de court-circuiter ladite zone de chauffage et ainsi d'utiliser le gaz de régénération comme gaz de refroidissement.

Le procédé selon l'invention est applicable au traitement d'un gaz résiduaire du type gaz résiduaire d'usine à soufre CLAUS, c'est-à-dire d'un gaz résiduaire directement issu d'une usine à soufre CLAUS ou encore d'un gaz résiduaire issu d'une unité d'épuration, par exemple une unité de type unité SULFREEN, traitant un gaz résiduaire d'usine à soufre CLAUS en mettant en œuvre un processus utilisant la réaction de CLAUS.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la 10 description donnée ci-après de l'une de ses formes de réalisation utilisant le dispositif représenté schématiquement sur la figure du dessin annexé.

Ce dispositif associe un réacteur 1 d'hydrogénéation et d'hydrolyse et deux réacteurs d'oxydation catalytique 2a 15 et 2b, lesdits réacteurs d'oxydation catalytique étant montés en parallèle et renfermant chacun un lit d'un catalyseur d'oxydation de l' $H_2S$  en soufre. Le réacteur 1 possède d'une part, un conduit 3 d'aménée du gaz résiduaire à traiter, issu d'une usine à soufre ou d'une unité de 20 traitement, par exemple unité SULFREEN, produisant un gaz résiduaire de composition comparable, sur lequel sont intercalés le circuit froid d'un échangeur indirect de chaleur 4 du type échangeur gaz/gaz, puis un brûleur 5 muni d'une tubulure 6 d'aménée d'un gaz combustible et d'une 25 tubulure 7 d'aménée d'air, et, d'autre part, un conduit 8 d'évacuation pour les gaz. Ledit conduit 8 est connecté, à travers le circuit chaud de l'échangeur indirect de chaleur 4, à l'entrée 9a d'un échangeur indirect de chaleur 10.

Les réacteurs d'oxydation catalytique 2a et 2b sont 30 munis d'un premier conduit, respectivement 11a et 11b, et d'un second conduit, respectivement 12a et 12b, situés de part et d'autre du lit catalytique présent dans chacun desdits réacteurs. Le conduit 11a du réacteur 2a est relié d'une part, par un conduit 13a muni d'une vanne 14a, à un 35 conduit 15 monté à la sortie 9b de l'échangeur de chaleur 10 et d'autre part, par un conduit 16a muni d'une vanne 17a, à un conduit 18 connecté lui-même à l'orifice d'aspiration d'une soufflante 19 et sur lequel est monté un condenseur à

soufre 20. De même, le conduit 11b du réacteur 2b est connecté d'une part, par un conduit 13b muni d'une vanne 14b, au conduit 15, en aval de la jonction du conduit 13a avec ledit conduit 15, et d'autre part, par un conduit 16b pourvu d'une vanne 17b, au conduit 18 en un point de ce dernier situé entre le conduit 16a et le condenseur à soufre 20. En amont de sa connexion avec le conduit 13a, le conduit 15 porte en dérivation une tubulure 21 d'addition d'un gaz renfermant de l'oxygène libre.

Le conduit 12a du réacteur 2a est relié d'une part, par un conduit 22a muni d'une vanne 23a, à un conduit 24 d'évacuation du gaz résiduaire épuré vers un réacteur d'incinération non représenté et de là à l'atmosphère et d'autre part, par un conduit 25a muni d'une vanne 26a, à un conduit 27 prolongeant l'orifice de refoulement de la soufflante 19. Le conduit 27 porte un réchauffeur 28 et une dérivation 29, qui est munie d'une vanne 30 et court-circuite le réchauffeur, et il comporte également une vanne 31 située entre le réchauffeur et la partie de la dérivation 29 en amont de ce dernier. De même le conduit 12b du réacteur 2b est connecté, par un conduit 22b muni d'une vanne 23b, au conduit 24 d'évacuation du gaz résiduaire épuré et d'autre part, par un conduit 25b muni d'une vanne 26b, au conduit 27, en un point de ce dernier situé entre la dérivation 29 et le conduit 25a. Un conduit 32 muni d'une vanne 33 à débit ajustable est monté en dérivation sur le conduit 18, entre le condenseur à soufre 20 et la soufflante 19, et constitue un conduit d'aménée d'un gaz d'appoint, tandis qu'un conduit 34 muni d'une vanne 35 à débit ajustable est monté en dérivation sur le conduit 27 entre la soufflante 19 et la jonction de la dérivation 29 avec le conduit 27 en amont de la vanne 31 et constitue un conduit de purge. Chacun des réacteurs catalytiques 2a et 2b est équipé d'un système de maintien du lit catalytique en température, ledit système pouvant être de tout type connu comme indiqué précédemment et consistant, par exemple, dans le cas présent, en un serpentin, respectivement 36a et 36b, qui est disposé au sein du lit catalytique présent dans le

réacteur concerné et qui est parcouru par un fluide ayant une température appropriée pour obtenir l'effet recherché, à savoir refroidissement ou chauffage.

Le déroulement du procédé dans ce dispositif peut 5 être schématisé comme suit :

On suppose que le réacteur 2a est en phase d'oxydation catalytique, tandis que le réacteur 2b est en phae de régénération, les vannes 14a, 17b, 23a, 26b et 31 étant ouvertes, tandis que les vannes 14b, 17a, 23b, 26a et 10 30 sont fermées.

Le gaz résiduaire arrivant de l'usine à soufre par le conduit 3, passe dans l'échangeur de chaleur 4, puis traverse le brûleur 5, dans lequel il est mélangé aux gaz de combustion produits par ce brûleur, qui réalise une 15 combustion d'un gaz combustible au moyen d'air en opérant en sous-stoechiométrie pour fournir, outre des calories, une quantité appropriée d' $H_2$  et de CO. Lors de son passage dans le brûleur 5, le gaz résiduaire est réchauffé, par les gaz de combustion, à la température requise pour 20 l'hydrogénéation, par exemple 200°C à 400°C, et en même temps il reçoit également l'hydrogène et le CO produit lors de la combustion. Le mélange chaud du gaz résiduaire et des gaz de combustion issu du brûleur 5 passe dans le réacteur 1 d'hydrogénéation et d'hydrolyse renfermant une quantité 25 appropriée d'un catalyseur susceptible de promouvoir l'hydrogénéation du  $SO_2$  et du soufre élémentaire en  $H_2S$  ainsi que l'hydrolyse des composés COS et  $CS_2$ , ledit catalyseur étant par exemple à base de cobalt et de molybdène. Dans le réacteur 1, les composés soufrés, autres que  $H_2S$ , présents 30 dans le gaz résiduaire, sont convertis quasi complètement en  $H_2S$ . L'effluent gazeux sortant, par le conduit 8, du réacteur 1, dont la température est de l'ordre de 280°C à 450°C, passe ensuite dans l'échangeur de chaleur 4, où il réchauffe le gaz résiduaire passant dans le conduit 3, puis 35 dans l'échangeur 10 pour obtenir à la sortie de l'échangeur 10 un effluent gazeux refroidi ayant une température dans l'intervalle de 180°C et notamment d'environ 80-100°C, ledit effluent étant amené, par le conduit 15, au réacteur

d'oxydation 2a par le conduit 13a, à travers la vanne 14a, et le conduit 11a, après avoir reçu, par le conduit 21, une quantité contrôlée de gaz renfermant de l'oxygène libre et notamment d'air pour la réalisation de l'oxydation de l' $H_2S$  en soufre.

Dans le réacteur 2a, qui tout comme le réacteur 2b contient un catalyseur d'oxydation de l' $H_2S$  en soufre et par exemple un catalyseur tel que décrit plus haut, l' $H_2S$  est oxydé sélectivement en soufre par l'oxygène au contact du catalyseur d'oxydation selon la réaction  $H_2S + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow S + H_2O$ .

Aux températures, maintenues entre 0 et 180°C, et avantageusement dans l'intervalle 80°C à 140°C et plus spécialement dans l'intervalle 90°C à 120°C, utilisées pour la mise en oeuvre de l'oxydation, le soufre formé par l'oxydation de l' $H_2S$  se dépose sur ledit catalyseur. Par le conduit 12a du réacteur, sort un gaz résiduaire épuré à teneur extrêmement réduite en  $H_2S$  résiduel, qui est dirigé par le conduit 22a, à travers la vanne 23a, dans le conduit 24 d'évacuation acheminant ledit gaz résiduaire épuré vers un réacteur d'incinération thermique ou catalytique non représenté.

Un courant de gaz non oxydant de balayage est envoyé par la soufflante 19 dans le conduit 27 à travers la vanne 31 et le réchauffeur 28, dans lequel ce courant gazeux est réchauffé à la température appropriée pour la régénération. Le courant de gaz réchauffé, circulant dans le conduit 27, est introduit dans le réacteur 2b par le conduit 25b, à travers la vanne 26b et le conduit 12b, et balaie le catalyseur d'oxydation chargé de soufre contenu dans ledit réacteur. Le courant de gaz de balayage, entraînant le soufre vaporisé, sort du réacteur 2b par le conduit 11b et s'écoule par le conduit 16b, à travers la vanne 17b, et le conduit 18 jusqu'au condenseur à soufre 20, dans lequel la majeure partie du soufre se sépare par condensation. À la sortie du condenseur 20, le courant de gaz de balayage est repris par la soufflante 19 pour être refoulé dans le conduit 27, comme indiqué plus haut.

Après une durée suffisante de balayage du catalyseur contenu dans le réacteur 2b par le gaz de balayage passant dans le réchauffeur 28 pour éliminer complètement le soufre déposé sur le catalyseur, on ouvre la vanne 30 et ferme la 5 vanne 31 de manière à court-circuiter le réchauffeur 28 et à abaisser la température du gaz de balayage, et l'on poursuit le balayage pendant une durée appropriée en faisant circuler en même temps, si besoin est, un fluide à température appropriée dans le système 36b, pour refroidir le catalyseur 10 régénéré contenu dans le réacteur 2b.

Lorsque ledit catalyseur a été refroidi à une température convenable, permettant la mise en contact du catalyseur avec le courant passant dans le circuit 15 en aval de la tubulure 21, on permute les rôles joués par les 15 réacteurs 2a et 2b, c'est-à-dire qu'on amène le réacteur 2b en phase de réaction d'oxydation et le réacteur 2a en phase de régénération/refroidissement en fermant les vannes 14a, 17b, 23a, 26b et 30 et en ouvrant les vannes 14b, 17a, 23b, 26a et 31, puis au stade de refroidissement en fermant la 20 vanne 31 et en ouvrant la vanne 30. Pendant la période transitoire de permutation du rôle des réacteurs d'oxydation catalytique 2a et 2b, on amène le gaz de balayage à circuler dans un conduit non représenté bipassant ces réacteurs.

Selon une forme de mise en œuvre du procédé selon 25 l'invention, le conduit 32 peut être connecté au conduit 8, entre le réacteur 1 d'hydrogénéation et d'hydrolyse et l'échangeur de chaleur 10, ou au conduit 15, entre l'échangeur de chaleur 16 et la tubulure 21 d'addition de gaz renfermant de l'oxygène libre, de manière à introduire 30 en continu dans le circuit de gaz de régénération une fraction de l'effluent gazeux renfermant H<sub>2</sub>S, qui est issu du réacteur 1 d'hydrogénéation et d'hydrolyse et n'a pas encore été additionné du gaz renfermant de l'oxygène libre et l'on évacue en continu, par le conduit 34, une fraction 35 du gaz de balayage servant à la régénération de telle sorte que la fraction d'effluent gazeux renfermant H<sub>2</sub>S et la fraction de gaz de balayage aient des volumes substantiellement égaux. De préférence, dans cette forme de

mise en oeuvre, le conduit 34 est connecté au conduit 3 d'amenée du gaz résiduaire à traiter, avantageusement en amont du brûleur 5 et en particulier en amont de l'échangeur de chaleur 4, de manière à recycler ladite fraction de gaz 5 de balayage dans le gaz résiduaire à traiter amené au traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse.

Pour compléter la description précédente, on donne, ci-après, à titre non limitatif, un exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

10       EXEMPLE :

En faisant appel à un dispositif analogue à celui schématisé sur la figure du dessin annexé et fonctionnant comme décrit précédemment, on traitait un gaz résiduaire issu d'une usine à soufre CLAUS dans laquelle on effectuait 15 l'oxydation ménagée, par l'air, d'un gaz acide constitué, en volume, de 70% d' $H_2S$ , 25,4% de  $CO_2$ , 4% d'eau et 0,6% d'hydrocarbures.

Le gaz résiduaire traité avait la composition suivante, exprimée en pourcentage molaire :

20	$H_2S$	:	0,79
	$SO_2$	:	0,40
	S (vapeur)	:	0,07
	$CO_2$	:	10,60
	$H_2O$	:	30,90
25	$N_2$	:	54,20
	$H_2$	:	2,20
	CO	:	0,78
	$COS$	:	0,03
	$CS_2$	:	0,03

30       Le gaz résiduaire, arrivant par le conduit 3 avec un débit de 922 kmoles/heure et une température d'environ 132°C, était porté à environ 280°C après passage dans l'échangeur indirect de chaleur 4 et le brûleur 5 et entrait à cette température dans le réacteur 1 d'hydrogénéation et 35 d'hydrolyse contenant un catalyseur du type cobalt/molybdène sur support d'alumine.

Dans le réacteur 1, la conversion de  $SO_2$ , S, COS et  $CS_2$  en  $H_2S$  était pratiquement totale et l'effluent gazeux,

sortant dudit réacteur 1, avait une température de 305°C et ne renfermait que H<sub>2</sub>S comme composé soufré. Cet effluent gazeux, dont le débit était égal à 940 kmoles/heure, était refroidi jusqu'à 90°C, par passage dans l'échangeur de chaleur 4 et dans l'échangeur de chaleur 10, puis était additionné, par la tubulure 21, de 44 kmoles/heure d'air ambiant et le mélange obtenu pénétrait dans le réacteur 2a en phase de réaction d'oxydation avec une température sensiblement égale à 90°C.

Le catalyseur, utilisé dans les réacteurs d'oxydation 2a et 2b, consistait en une alumine au nickel renfermant en poids 4% de nickel, ledit catalyseur étant obtenu par imprégnation d'une alumine activée à l'aide de la quantité appropriée d'acétate de nickel en solution aqueuse, puis séchage à 100°C de l'alumine imprégnée et enfin calcination du produit séché à 300°C pendant 3 heures. Ce catalyseur présentait un volume poreux, déterminé par la méthode de pénétration au mercure, égal à 410 cm<sup>3</sup> par litre de catalyseur.

Le temps de contact du mélange gazeux, passant dans le réacteur 2a d'oxydation avec la couche de catalyseur d'oxydation, était égal à 10 secondes. Le taux de conversion de l'H<sub>2</sub>S en soufre, dans le réacteur d'oxydation, était égal à 98%. A la sortie du réacteur 2a, on évacuait un courant gazeux ayant une température d'environ 110°C et renfermant 250 vpm d'H<sub>2</sub>S, ledit courant gazeux étant acheminé vers un incinérateur avant son rejet à l'atmosphère.

Le gaz de balayage, injecté dans le réacteur 2b, aux fins de régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre, consistait en azote et était délivré par la soufflante 19 avec un débit de 12000 Nm<sup>3</sup>/h. Ledit gaz de balayage était porté, par le réchauffeur 28, à une température comprise entre 300 et 350°C avant d'être introduit dans le réacteur 2b en phase de régénération. Lors de la phase de refroidissement du catalyseur régénéré, le réchauffeur 28 était bipassé et après que la température du gaz de balayage ait été abaissée à environ 125°C, un fluide

à température de 80°C était amené à circuler dans le serpentin 36b en poursuivant le balayage.

Les réacteurs 2a et 2b opéraient alternativement pendant 30 heures en phase d'épuration, c'est-à-dire en 5 phase de réaction, et pendant 30 heures, dont 10 heures de refroidissement, en phase de régénération/refroidissement.

L'usine à soufre, incorporant le procédé selon l'invention pour traiter les gaz résiduaires produits par ladite usine avait un rendement global en soufre de 99,9% 10 sur une période de plusieurs mois.

REVENDICATIONS

1 - Procédé d'élimination des composés soufrés contenus dans un gaz résiduaire du type gaz résiduaire d'usine à soufre CLAUS avec récupération desdits composés sous la forme de soufre, ledit procédé étant du type dans lequel on soumet le gaz résiduaire à un traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse pour amener les composés soufrés qu'il renferme sous l'unique forme d' $H_2S$  et l'on fait passer l'effluent gazeux résultant, renfermant  $H_2S$ , à la température appropriée, avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire  $O_2 : H_2S$  allant de 0,5 à 3 et de préférence de 0,5 à 1,5 au contact d'un catalyseur d'oxydation de l' $H_2S$  en soufre, et se caractérisant en ce que l'on refroidit l'effluent gazeux, issu du traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse, à une température comprise entre le point de rosée θ de l'eau dudit effluent gazeux et 180°C et l'on réalise la mise en contact de l'effluent gazeux refroidi et du gaz renfermant de l'oxygène libre avec un catalyseur promoteur de l'oxydation sélective de l' $H_2S$  en soufre en opérant à des températures, qui sont maintenues, pendant toute la durée de ladite mise en contact, à des valeurs choisies entre θ et 180°C pour oxyder substantiellement quantitativement en soufre l' $H_2S$  présent dans ledit effluent gazeux et déposer la quasi totalité du soufre formé sur le catalyseur et obtenir un courant gazeux épuré, pratiquement exempt de  $H_2S$ .

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de contact du milieu réactionnel gazeux, formé de l'effluent gazeux renfermant  $H_2S$  et du gaz renfermant de l'oxygène libre, avec le catalyseur d'oxydation, a une valeur allant de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de 1 seconde à 15 secondes, dans les conditions normales de pression et de température.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation consiste en une phase active, constituée d'un ou plusieurs oxydes et/ou sels de métaux de transition choisis parmi nickel, cobalt,

fer, cuivre, argent, magnanèse, molybdène, chrome, tungstène et vanadium, déposée sur un support choisi parmi bauxite, alumine, oxyde de titane, oxyde de zirconium, zéolithes, mélanges silice/alumine, mélanges silice/oxyde de titane, 5 silice, charbon actif, ledit catalyseur ayant un volume poreux, déterminé par la méthode de pénétration au mercure, représentant 150 cm<sup>3</sup> à 600 cm<sup>3</sup> par litre de catalyseur.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'effluent gazeux renfermant H<sub>2</sub>S, issu 10 du traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse, est refroidi à 80-100°C avant d'être amené au contact du catalyseur d'oxydation avec le gaz renfermant de l'oxygène libre.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, 15 caractérisé en ce que la phase active du catalyseur d'oxydation, comptée en poids de métal, représente 0,1 à 15% et de préférence 0,2 à 7% du poids dudit catalyseur.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation, chargé de 20 soufre, est soumis, périodiquement, à une régénération par balayage à l'aide d'un gaz non oxydant en opérant à des températures comprises entre 200°C et 500°C et de préférence entre 250°C et 450°C, pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, puis le catalyseur régénéré est refroidi jusqu'à 25 une température comprise entre 0 et 180°C pour une nouvelle mise en œuvre de la réaction d'oxydation, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz inerte.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le gaz de refroidissement est chargé de vapeur d'eau 30 au moins pendant la phase finale du refroidissement du catalyseur régénéré.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la mise en contact de l'effluent gazeux renfermant H<sub>2</sub>S et du gaz renfermant de l'oxygène 35 libre avec le catalyseur d'oxydation est réalisée à des températures maintenues dans l'intervalle 80°C à 140°C et plus spécialement dans l'intervalle 90 à 120°C.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le maintien de la température de mise en contact de l'effluent gazeux renfermant H<sub>2</sub>S et du gaz renfermant de l'oxygène libre avec le catalyseur d'oxydation 5 est réalisé en utilisant un fluide circulant en échange indirect de chaleur avec ledit catalyseur.

10 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que l'on introduit en continu dans le circuit de gaz de régénération une fraction de l'effluent 10 gazeux renfermant H<sub>2</sub>S, qui est issu du traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse appliquée au gaz résiduaire et n'a pas encore été mis en présence du gaz renfermant de l'oxygène libre et en ce que l'on évacue en continu une fraction du gaz de balayage servant à la régénération, 15 lesdites fractions ayant des volumes substantiellement égaux.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la fraction de gaz de balayage évacuée est injectée en continu dans le gaz résiduaire à traiter amené 20 au traitement combiné d'hydrogénéation et d'hydrolyse.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le gaz résiduaire à traiter est un gaz résiduaire qui est directement issu d'une usine à soufre CLAUS ou bien qui est issu d'une unité d'épuration traitant 25 un gaz résiduaire d'usine à soufre en mettant en œuvre un processus utilisant la réaction de CLAUS.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche  
FA 485158  
FR 9302995

Catégorie	Citation du document avec indications, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée	
A	EP-A-0 346 218 (SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE) * Le document en entier *	1-12	
A	EP-A-0 421 500 (METALLGESELLSCHAFT) * Le document en entier *	1-12	
A	EP-A-0 345 862 (METALLGESELLSCHAFT)		
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (cat.CLS)	
		B01D C01B	
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	3 Décembre 1993	Bogaerts, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un ou plusieurs revendications ou auxiliaires plus technologique général G : divulgation non-sertis P : document intermédiaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a pas été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres motifs M : membre de la même famille, document correspondant	

2702674

1 / 1

